Ueber

die Einwirkung von Methylal

auf

Toluol, Benzylchlorid und Diphenyl.

Inaugural-Dissertation

der

Philosophischen Facultät der Universität Strassburg

behufs

Erlangung der Doctorwürde.

Vorgelegt von

Julius Weiler

aus Cöln a. Rh.

Bonn,

Buchdruckerei von P. Neusser.

1874.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0094

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Baeyer ausgeführt.

Ich erfülle gleich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, der mich hiebei mit grösster Bereitwilligkeit unterstützte, hiemit meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Die erste Synthese zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen, die wegen ihrer Allgemeinheit von grosser Wichtigkeit ist, rührt von Frankland her, dem es im Jahre 1850—1851 gelang, durch Einwirkung von Zink auf die Jodwasserstoffäther des Methylalcohol und seiner Homologen das Methyl $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$ Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ etc. darzustellen.

Die Reaction verläuft hiebei in 2 Phasen:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\} + 2\,Zn = Zn\,J_2 + Zn\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

$$Zn\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\} = Zn\,J_2 + 2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$$

Frankland erkannte die Bedeutung dieser Reaction nicht, er glaubte, dass die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe nichts Anderes als die in dem Jodmethyl, Jodäthyl enthaltenen Radikale CH_3 C_2H_5 seien.

Obgleich Gerhardt schon bald darauf hinwies, dass diese Formeln zu verdoppeln seien, gelang es dennoch erst Schorlemmer, im Jahre 1864 endgültig nachzuweisen, dass die von Frankland erhaltenen Kohlenwasserstoffe nicht als die Radikale selbst, sondern als aus der Verbindung zweier solcher Radikale entstanden, angesehen werden müssen. Er erhielt durch Einwirkung von Chlor auf freies Methyl das Aethylchlorid und daraus den Aethylalcohol.

Nach Frankland's Methode war es nur möglich, Kohlenwasserstoffe von paarigem Kohlenstoffgehalte darzustellen; Wurtz vervollständigte im Jahre 1855 diese

Synthese, indem er Natrium auf das Gemenge des Jodid eines Alcoholradicals mit dem Jodid eines anderen Alcoholradical einwirken liess und auf diese Weise Kohlenwasserstoffe von nichtpaarigem Kohlenstoffgehalte erhielt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\Big\} + \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}\Big\} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\Big\} = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\} + 2\ Na\ J.$$

Das Verdienst, diese Reactionen auf die aromatische Reihe ausgedehnt zu haben, gebührt Fittig und Tollens, denen es im Laufe der Jahre 1864 und 1865 gelang, die Homologen des Benzol, des Toluol, die Xylole u. s. w. auf synthetischem Wege darzustellen.

Die Methode besteht darin, gebromtes Benzol, Toluol mit Natrium auf Jodmethyl, Jodaethyl etc. einwirken zu lassen.

Der Vorgang verläuft hiebei nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.\ Br + C\ H_3\ J + Na_2 = Na\ Br + NaJ + C_6\ H_5.\ CH_3.$$

Die zahlreichen Arbeiten Berthelots hinsichtlich der Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe gehen in sofern von einem anderen Gesichtspunkte aus, als er sich bemühte, Synthesen nur durch den Einfluss sehr hoher Temperaturen zu bewirken. Es zeigte sich dabei, dass bei hohen Temperaturen die Atome aus ihrem Zusammenhange herausgerissen und nach Gesetzen, — welche von den Gleichgewichtsbedingungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff bei den betreffenden Temperaturen abhängig sind — zu neuen complicirteren Verbindungen zusammengesetzt werden.

So beobachtete Berthelot, dass sich Benzol neben Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen bildet, wenn man Alcohol- oder Essigsäure-Dämpfe (verhältnissmässig sehr einfach constituirte Körper) durch rothglühende Röhren leitet.

Er fand ferner, dass, wenn man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdämpfen über

rothglühendes Kupfer leitet, sich das Kupfer mit dem Schwefel und der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff (beide im status nascendi) zu zahlreichen Kohlenwasserstoffen wie Sumpfgas, Aethylen, Benzol, Naphthalin verbindet.

Durch Erhitzen der Bromide des Aethylen und seiner Homologen mit Wasser und Jodkalium in zugeschmolzenen Röhren kam Berthelot zu den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe; ausserdem machte er noch die interessante Beobachtung der Bildung des Acetylen aus Kohlenstoff und Wasserstoff unter dem Einflusse eines electrischen Stromes.

Von den Synthesen, welche in den letzten Jahren aufgefunden wurden, sind besonders zwei, welche wegen der Allgemeinheit der Anwendung, die sie zulassen, das Interesse der Chemiker in einem hohen Grade erregt haben, es sind die von Baeyer und Zincke entdeckten synthetischen Darstellungsweisen aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Bei einem Versuche zur Synthese aromatischer Säuren beobachtete Zincke [1]), dass Kupfer beim Erwärmen sehr energisch, unter Salzsäureentwicklung und Abscheidung von Kupferchlorür auf Benzylchlorid einwirkt.

Bei weiterer Untersuchung zeigte es sich, dass beim Erhitzen von Toluol oder Benzol mit Benzylchlorid in geschlossenen Röhren auf 140—150° ein ähnlicher Vorgang stattfindet; ferner, dass bei Anwendung von Zinkstaub oder reducirtem Eisen an Stelle des Kupfers die Reaction schon unter 100° eintritt und dass andere aromatische Kohlenwasserstoffe, so die Xylole, Cymole etc. sich ganz ebenso wie Benzol und Toluol dem Benzylchlorid gegenüber verhalten.

So erhielt Zincke aus Benzylchlorid und Benzol durch Behandeln mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV. 298.

$C_{13}H_{12}$, aus Toluol und Benzylchlorid bei analoger Behandlung einen Körper, für den die Analyse die Formel $C_{14}H_{14}$ ergab.

Was nun die Structurformel dieser Körper anbetrifft, so war es für den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{12}$ von vorneherein sehr wahrscheinlich, dass demselben folgende Formel zukommen müsse:

$$C_6H_5 — CH_2 — C_6H_5.$$

Die Richtigkeit dieser Annahme hat ihre Bestätigung in der Ueberführung des Diphenylmethan in Diphenylketon [1]) beim Behandeln mit oxydirenden Agentien erhalten.

Ganz gleich verhält sich die Sache bei dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$; derselbe geht durch Oxydation in Methylbenzophenon [1]) und Benzoylbenzoesäure über. Die Entstehung dieser Körper lässt sich nur dann erklären, wenn wir

$C_{14}H_{14}$ als Benzyltoluol

$C_6H_5—CH_2—C_6H_4.CH_3$

ansehen.

Weitere Untersuchungen haben nun noch dargethan, dass diese Reactionen nicht ganz glatt verlaufen, es hat sich ergeben, dass von jedem Kohlenwasserstoffe — gewöhnlich wenigstens — zwei Modificationen zu gleicher Zeit gebildet werden, von denen Eine der Parareihe (1.4), die Andere möglicherweise der Orthoreihe (1.2) angehört.

Ferner beschränkt sich beispielsweise bei der Wechselwirkung zwischen Benzylchlorid und Benzol die Reaction nicht auf die Bildung des angeführten Diphenylmethan, sondern es entstehen gleichzeitig — wenn auch nur in geringer Menge — noch andere Verbindungen, die als Producte der normalen Reaction angesehen wer-

---

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV. 509.

den müssen und deren Bildung nach folgender Betrachtung sehr leicht erklärlich ist:

Verliert der Benzolkern ein Atom Wasserstoff und tritt an dessen Stelle die Gruppe $C_6H_5.CH_2$ von Benzylchlorid, so wird Diphenylmethan gebildet, es kann aber diese Reaction gleichzeitig an 2, 3 und mehr Wasserstoffatomen ein und desselben Benzolkernes stattfinden und alsdann werden wir Körper erhalten, die sich vom Benzol in der Weise ableiten, dass mehrere Wasserstoffatome und zwar je ein Atom durch eine $C_6H_5.CH_2$ Gruppe vertreten sind. Andererseits kann aber das entstandene Diphenylmethan selbst wieder Veranlassung zur Bildung weiterer folgendermassen constituirter Verbindungen geben:

$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$

$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$. u. s. w.

Mit Ausnahme eines in neuester Zeit von Radziszewski [1]) angestellten Versuches mit Phenylbromaethyl ist es bis jetzt noch nicht versucht worden, Monochlorverbindungen anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Stelle von Benzylchlorid in Reaction zu bringen; trotzdem darf es als unzweifalhaft angesehen werden, dass diese Synthese einer ausgedehnteren Anwendung fähig ist und die Darstellung einer grossen Anzahl von Verbindungen gestattet.

In weit höherem Masse ist dies noch bei der von Herrn Professor Bæyer aufgefundenen Synthese der Fall. Bæyer [2]) war in Folge der Beobachtung, dass sich die Phenole mit Phtalsäure verbinden, auf den Gedanken gebracht worden, dass die Aldehyde, die im Allgemeinen bedeutend reactionsfähiger als die Säuren sind, sich ebenso verhalten möchten. Der Versuch war vom besten

---

1) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft VII. 140.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV. 658. V. 25, 280, 1094 und VI. 220.

Erfolge gekrönt und bemerkte Bæyer fernerhin, dass nicht nur die Phenole, sondern auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe und Substitutionsproducte derselben sich mit grosser Leichtigkeit mit Aldehyden und Substitutionsproducten derselben verbinden.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Benzol erhielt Bæyer einen Körper von der Formel $C_{13}H_{12}$, der sich mit dem von Zincke dargestellten Diphenylmethan vollständig identisch erwies.

Der Vorgang, der sich bei dieser Reaction, die Bæyer auf die verschiedensten Körper anwandte, darbietet, ist ganz entsprechend dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Benzol:

$$SO_2 . O + 2C_6H_6 = C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5 + H_2O$$
$$CH_2O + 2C_6H_6 = C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5 + H_2O$$

Bei Anwendung von Chloral gestaltet sich der Vorgang ganz analog.

$$CCl_3 - CHO + 2C_6H_6 = C_6H_5 . CH . C_6H_5 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash CCl_3$$

Bei diesen Reactionen wird — allgemein ausgedrückt — aus einem Aldehydmolekul ein Sauerstoffatom, aus zwei Molekulen eines aromatischen Kohlenwasserstoffes je ein Wasserstoffatom herausgenommen, welche zusammen Wasser bilden, der Aldehydrest sättigt mit seinen zwei frei gewordenen Valenzen die Beiden der Kohlenwasserstoffreste und bildet so das Bindeglied zwischen Beiden.

Es findet hierbei also die Bindung durch eine vom Aldehyd herrührende CH_2 Gruppe statt, in welcher nun noch Wasserstoff substituirt sein kann, wie dies beispielsweise im Chloralrest $C\overset{H}{\underset{CCl_3}{-}}$ der Fall ist, bei der Zincke'schen Reaction hingegen rührt die als Bindemittel dienende CH_2 Gruppe von einem der in Reaction gebrachten Kohlenwasserstoffe selbst her.

Was den Verlauf dieser Reaction anbetrifft, so ist

derselbe im Allgemeinen sehr glatt; in manchen Fällen, so bei der Darstellung des Diphenyltrichloraethan aus Benzol und Chloral treten gar keine, in Anderen Nebenproducte in so äusserst geringer Menge auf, dass dadurch die Eleganz der Bæyer'schen Reaction durchaus nicht beeinträchtigt wird.

Die Zincke'sche sowohl als die Bæyer'sche Synthese gehören zu den von Bæyer mit dem Namen der „Condensation" belegten Reactionen, bei Beiden erfolgt die Bindung durch C selbst.

Die Bedingungen, unter denen sie verlaufen, die Mittel, welche zu ihrer Hervorbringung dienen, sind bei Beiden verschieden; während die Zincke'sche Reaction Erwärmung erfordert, ist bei der Bæyer'schen jedwede Temperaturerhöhung auf's Sorgfältigste zu vermeiden. Sie verläuft also unter Bedingungen, die denen sehr nahe liegen, nach welchen sich im Pflanzenorganismus aus der einfachsten gesättigten Kohlenstoffverbindung, der Kohlensäure, die kohlenstoffreichsten Verbindungen bilden; aus diesem Umstande erklärt sich auch das erhöhte Interesse für die von Bæyer aufgefundene Synthese.

Die Producte, die sie liefern, zeigen in all' den Fällen — wo CH_2 als solches die Bindung bewirkt — vollkommen gleiche Constitution; sie sind alsdann bei gleichem Kohlenstoffgehalte isomer oder, wie es beim Diphenylmethan der Fall ist, sogar identisch.

Noch aus einem anderen Grunde ist die Bæyer'sche Synthese der von Zincke weit vorzuziehen und ihr viel grössere Wichtigkeit beizulegen und zwar desshalb, weil vermittelst ihrer die Gewinnung einer grossen Anzahl Verbindungen auf sehr einfache Weise ermöglicht wird, deren Darstellung nach der Methode von Zincke mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden, ja sogar — für den Augenblick wenigstens — ein Ding der Unmöglichkeit ist.

Einfacher und glatter kann wohl keine Reaction

verlaufen, als diejenige, welche sich uns beispielsweise bei der Darstellung des Di-methylphenyl-methan [1]) und des Dimesitylmethan [2]) nach der Bæyer'schen Methode darbietet.

Das von mir dargestellte Di-methylphenyl-methan, dem die Formel $CH_3 . C_6 H_4 . CH_2 . C_6 H_4 . CH_3$ zukommt, würde sich nach der Zincke'schen Vorschrift erhalten lassen durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Toluol und einem einfach gechlorten Xylol (in dem ein H Atom einer der beiden Methylgruppen durch Cl vertreten ist). Eine derartige Verbindung hat man bis jetzt wenigstens noch nicht dargestellt, ob dies überhaupt so bald gelingen wird, ist noch sehr fraglich. So lange dies nicht der Fall sein wird, ist die Darstellung eines Körpers von angegebener Zusammensetzung nach Zincke's Methode nicht ermöglicht.

Nicht günstiger gestalten sich diese Verhältnisse für das Dimesitylmethan, zu dessen Darstellung nach Zincke ein Trimethylbenzol und ein einfach gechlortes (Chlor in der Methylgruppe) Tetramethylbenzol erforderlich ist, während nach Bæyer dieser Körper mit der grössten Leichtigkeit aus Methylal und Mesitylen gewonnen werden kann.

Von den bis jetzt in Untersuchung gezogenen Aldehyden und deren Derivaten zeigt der Formaldehyd eine ganz ausserordentlich grosse Reactionsfähigkeit und dürften die damit bewirkten Condensationen noch von ganz besonderem Interesse sein, weil der Formaldehyd möglicherweise bei der Vegetation eine wichtige Rolle spielt, da er durch theilweise Reduction aus der Kohlensäure entstehen kann:

$$CO_2 + H_2O - O_2 = CH_2O$$

Da der Formaldehyd als solcher sehr unbeständig

1) Diese Dissertation.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft V. 1098.

ist, so bedient man sich desselben am Besten in seiner Form als Methylal, einer von Malaguti durch gelinde Oxydation von Methylalcohol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhaltenen, bei 42° siedenden farblosen Flüssigkeit.

Das Methylal ist dem Acetal entsprechend; das Acetal des Formaldehyd, es wirkt, wie Bæyer [1]) zuerst beobachtete, wie Formaldehyd und ist es dadurch wahrscheinlich gemacht, dass der Formaldehyd durch die concentrirte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, etwa nach folgender Gleichung:

$$CH_2(OCH_3)_2 + 2H_2SO_4 = CH_2O + CH_2O + 2CH_3.H.SO_4$$

Die Resultate meiner Untersuchung über die Einwirkung von Methylal auf Toluol, Benzylchlorid und Diphenyl sollen nun in Nachstehendem mitgetheilt werden.

---

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VI. 220.

Di-methylphenyl-methan $CH_2\ (C_6H_4 . CH_3)_2$.

Das Di-methylphenyl-methan wurde analog der von Bæyer [1]) für das Diphenylmethan angegebenen Methode erhalten und zwar verfährt man zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes, der das Hauptproduct der Reaction zwischen Toluol und Methylal bildet, am Besten in der folgenden Weise:

Ein Gemisch von 25 grm. Methylal, 75 grm. Toluol (Siedepunkt $^{110}/_{112}{}^{0}$) und 300 grm. Eisessig wird mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt, bis sich der grössere Theil des Toluol als leichtere Schichte oben abgeschieden hat und alsdann 12 Stunden sich selbst überlassen. Der Theorie nach ist keine so grosse Menge Toluol nöthig, jedoch befördert ein Ueberschuss desselben den glatten Verlauf der Reaction. — Zu der dunkelroth gefärbten, fast undurchsichtigen Flüssigkeit wird alsdann im Verlaufe eines Tages eine Mischung von 900 grm. conc. Schwefelsäure und 300 grm. Eis-Essig in zuerst kleinen, später grösseren Portionen unter sorgfältigem Abkühlen und fleissigem Umschütteln zugesetzt, die Masse nochmals 12 Stunden stehen gelassen, darauf in Wasser gegossen, nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und das ätherische Extract, nachdem es von einer geringen Menge eines unlöslichen braunschwarzen Harzes abfiltrirt worden, der Destillation unterworfen.

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VI. 220.

Nach dem Abdestilliren des Aether, unverändert gebliebenen Toluol, Wasser, Essigsäure etc. steigt das Thermometer schnell auf 280°, alsdann wird die Vorlage gewechselt und Alles zwischen 280 und 310° Uebergehende zusammen aufgefangen. Ueber 310° destillirt ein — nur in sehr geringer Menge sich bildendes — gelblich gefärbtes, übel riechendes Oel über, von dessen näherer Untersuchung aus Mangel an genügendem Material Abstand genommen wurde und über dessen Natur sich daher kein sicheres Urtheil fällen lässt.

Der zwischen 280 und 310° übergegangene Antheil wird nun, um ihn von beigemengtem Wasser und Essigsäure zu befreien, zunächst mit metallischem Natrium im Oelbade so lange auf ca. 150° erwärmt, bis sich die Oberfläche eines hinzugegebenen Natriumstückchens nicht mehr verändert und hierauf (ohne Thermometer) von dem sich gebildet habenden Bodensatze abdestillirt. Nachdem das so gereinigte Product noch einem zweimaligen Fractioniren unterworfen worden, erhält man das Di-methylphenyl-methan als eine klare farblose, zwischen 289 und 291° siedende Flüssigkeit.

Das Di-methylphenyl-methan bildet eine farblose, schwach blau violett fluorescirende, angenehm aromatisch riechende, ölartige Flüssigkeit.

Es siedet constant bei 290° (uncorr), erstarrt nicht beim Abkühlen, auch nicht bei Temperaturen von - -15°, sondern wird dabei nur dickflüssig.

Mit Wasser ist es nicht mischbar, hingegen leicht löslich in Aether.

Mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt, tritt keine Farbenveränderung ein und scheidet sich auch beim Verdunsten des Benzol keine charakteristische Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffes ab.

Was die Ausbeute anbetrifft, so erhält man im Allgemeinen so viel an reinem Di-methylphenyl-methan vom Siedepunkte $^{289}/_{291}{}^{0}$, als man Methylal angewendet hat.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam unter Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines in schönen Nadeln krystallisirenden Dibromsubstitutionsproductes ein.

Leitet man in bis zum Sieden erhitztes Di-methylphenyl-methan Chlorgas, so findet eine äusserst heftige Beaction statt, es entweichen Ströme von Salzsäuregas, während sich gleichzeitig braunschwarze harzartige Producte bilden, die nicht näher untersucht wurden.

Conc. Salpetersäure liefert eine krystallinische Dinitroverbindung.

Rauchende Schwefelsäure wirkt auf den Kohlenwasserstoff selbst beim Erwärmen nur sehr langsam ein unter Braunfärbung und Bildung einer Sulfosäure.

Die Elementaranalyse des Di-methylphenyl-methan ergab folgende Zahlen:

I. 0,2556 grm. lieferten 0,862 CO_2 und 0,1905 H_2O
II. 0,1428 „ „ 0,4804 CO_2 „ 0,1069 H_2O

		Berechnet	Gefunden	
			I.	II.
C_{15}	180	91,84	91,94	91,75
H_{16}	16	8,16	8,28	8,31

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes entspricht demnach der Formel $C_{15}H_{16}$; seine Bildungsweise ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$\begin{matrix} C_7H_8 \\ C_7H_8 \end{matrix} + CH_2O = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH_2$$

Sieht man von der relativen Stellung der CH_3 Gruppen zur CH_2 Gruppe ab, so kann die Structur des Di-methylphenyl-methan durch überstehende Formel ausgedrückt werden.

Die Frage, ob der auf angegebene Weise erhaltene Kohlenwasserstoff ein einheitliches Product oder ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe ist, glaube ich zufolge der von mir gemachten Beobachtungen, wozu ich namentlich das Verhalten gegen Oxydationsmittel rechne, dahin beantworten zu können, dass dasselbe ein einziges chemisches Individuum ist oder doch wenigstens isomere Beimengungen in so geringer Menge enthält, dass ihr Vorhandensein nicht beobachtet werden konnte.

Entspricht die Structur des Di-methylphenyl-methan wirklich der Formel

$$CH_3 — C_6 H_4 — CH_2 — C_6 H_4 — CH_3$$

so mussten daraus durch Oxydation folgende 3 Körper entstehen

$$CH_3 — C_6 H_4 — CO — C_6 H_4 — CH_3$$
$$CH_3 — C_6 H_4 — CO — C_6 H_4 — COOH$$
$$COOH — C_6 H_4 — CO — C_6 H_4 — COOH.$$

Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt und kann dies als einen Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Structurformel angesehen werden.

Für eine Beurtheilung der Lage, in der sich die CH_3 der CH_2 Gruppe gegenüber befinden, liegen mir bis jetzt noch keine Anhaltspunkte vor.

Dibromdi-methylphenyl-methan $C_{15} H_{14} Br_2$.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom nur sehr langsam unter Bromwasserstoffentwicklung auf Di-methylphenyl-methan ein. Auf je ein Molecul des Kohlenwasserstoffes wurden zwei Molecule Brom in Einwirkung gebracht und zwar so, dass das Brom in kleinen Mengen nach und nach vermittelst eines Scheidelrichters zugesetzt wurde.

Schon während der Zugabe des Brom schied sich

eine gelbe klebrige Masse ab, die, auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und — um sie von beigemengtem Brom und Bromwasserstoffsäure zu befreien — zunächst mit verdünnter Kalilauge digerirt wurde.

Der Rückstand, in Petroleumäther aufgenommen, schied sich bei freiwilligem Verdunstenlassen des Lösungsmittels die Bromverbindung in weissen, krystallinischen Krusten aus. Das so gereinigte Product wurde nun noch mehrmals aus absolutem Alcohol umkrystallisirt und so in schönen weissen, glänzenden, feinen, über zolllangen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 115° (uncor.) liegt.

Diese Bromverbindung ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den meist gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alcohol, Methylalcohol, Chloroform, Aceton, Eisessig.

Eine Brombestimmung ergab das Vorhandensein von zwei Bromatomen im Molecul Kohlenwasserstoff und muss demnach und, da die Reaction unter Bromwasserstoffentwicklung vor sich ging, die Verbindung als ein Substitutionsproduct und zwar als Dibromdi-methylphenylmethan $C_{15}\ H_{14}\ Br_2$ angesehen werden.

0,2758 grm. der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergaben 0,2906 Ag.Br. oder 0,12366 Br.

Daraus berechnet sich der Bromgehalt = 44,84% Br.

Dibromsubstitutionsproduct verlangt = 45,19% Br.

Nach mehrtägigem Kochen des Dibromdi-methylphenyl-methan mit alcoholischer Kalilauge am aufsteigenden Kühler zeigte dasselbe durchaus keine Veränderung und erscheint nun, da also kein Brom herausgenommen wurde und ausserdem die Einwirkung des Brom in der Kälte, respective bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, die Annahme gerechtfertigt, dass das Brom in den Phenylgruppen substituirend eingetreten

ist; ob sich in jeder Phenylgruppe je ein Brom oder beide Bromatome in ein und derselben Phenylgruppe befinden, ist nicht entschieden.

Dinitrodi-methylphenyl-methan $C_{15}\ H_{14}\ (NO_2)_2$.

Bringt man in rauchende Salpetersäure Di-methylphenyl-methan, so tritt unter starker Erwärmung und Entwicklung rother Dämpfe sofort eine heftigs Reaction ein, wobei sich gleichzeitig ein starker Bittermandelöl-artiger Geruch bemerkbar macht und die Lösung tiefbraunroth färbt.

In Folge dessen ist es, um eine tiefergehende Zersetzung des Kohlenwasserstoffes zu vermeiden, nöthig, für gute Abkühlung zu sorgen und ist es überhaupt zweckmässig, nicht zu grosse Mengen des Kohlenwasserstoffes auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Das Di-methylphenyl-methan wird in kleinen Portionen — am Besten geschieht dies vermittelst eines Scheidetrichters — so lange in gekühlte rauchende Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen, bis sich der Kohlenwasserstoff nicht mehr löst und sich die Ausscheidung eines festen Körpers bemerkbar macht.

Nachdem das Reactionsgemisch noch einige Zeit circa $^1/_2$ Stunde lang sich selbst überlassen worden, wird es in Wasser gegossen, wobei sich eine gelbe klebrige Masse abscheidet, die, nachdem man sie von der Salpetersäurehaltigen Lösung abfiltrirt hat, mit Wasser so lange, bis die Waschwasser keine sauere Reaction mehr zeigen, ausgewaschen und dann aus absolutem Alcohol mehrere Male umkrystallisirt wird.

Die alcoholische Mutterlauge schied beim starken Eindampfen eine braunrothe ölartige Flüssigkeit ab, die den erwähnten bittermandelölartigen Geruch besass und nach längerem Stehen theilweise krystallinisch erstarrte. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindungen wurde

nicht vorgenommen, da dieselben in zu geringer Menge erhalten wurden.

Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigte Nitroverbindung wird aus der alcoholischen Lösung langsam ausgeschieden, in weissen, feinen, büschelförmig gruppirten langen Nadeln erhalten, aus concentrirter heisser alcoholischer Lösung fällt sie in prachtvollen seideglänzenden weissen Blättchen aus.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt diese Verbindung ziemlich ruhig und konnte desshalb die Elementar-Analyse ohne Gefahr im offenen Rohre, die Substanz im Platinschiffchen, vorgenommen werden.

Die Verbrennung ergab folgende, auf eine Dinitroverbindung $C_{15}\ H_{14}\ (NO_2)_2$ gut stimmende Zahlen:

0,2823 grm. lieferten 0,65085 CO_2 und 0,12875 H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15} 180	62,93	62,83
H_{14} 14	4,89	5,07

Das Dinitrodi-methylphenyl-methan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alcohol, Benzol, Aceton, in Aether ist es schwerer löslich.

Es schmilzt bei 164° (uncorr.).

In Betreff der Constitution dieses Körpers, so ist auch hier anzunehmen, dass die NO_2 Gruppen im Phenylrest enthalten sind. Ob beide Nitrogruppen in eine und dieselbe Phenylgruppe oder in beide vertheilt eingetreten sind, ist hier ebensowenig wie bei der entsprechenden Dibromverbindung entschieden.

Dimethylbenzophenon $C_{15}\ H_{14}\ O$.

Das Dimethylbenzophenon bildet sich neben der Toluylbenzoesäure und einer durch weitere Oxydation daraus entstehenden zweibasischen Säure der Formel $C_{15}\ H_{10}\ O_5$ bei der Oxydation des Di-methylphenyl-methan mit einer Mischung von saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure.

Es gelingt nicht, grosse Mengen des Keton auf einmal darzustellen, da die Einwirkung des Oxydationsmittels sich nicht auf die Umwandlung des CH_2 in CO beschränkt, sondern auch auf die CH_3 Gruppen erstreckt und diese dadurch in COOH übergeführt werden.

Lässt man die Oxydationsmischung nur kurze Zeit einwirken oder wendet man die zur Ketonbildung grade nöthige berechnete Menge sauren chromsauren Kalis an und lässt diese längere Zeit einwirken, so erhält man nur sehr geringe Mengen des Keton, da auf beide Weisen fast aller in Reaction gebrachter Kohlenwasserstoff vollständig unangegriffen bleibt.

Immerhin die beste, wenn auch nicht gerade gute Ausbeute wird erhalten, wenn man einen grossen Ueberschuss von saurem chromsaurem Kali anwendet und längere Zeit, ca. 3 Tage, dasselbe einwirken lässt; das Oxydationsproduct durch digeriren mit verdünnter Natronlauge von den sich gleichzeitig gebildet habenden Säuren befreit, das rückständige Chromoxyd, welches das Dimethylbenzophenon beigemengt enthält, mit absolutem Alcohol auskocht oder in Salzsäure löst und diese Lösung mit Aether durchschüttelt.

Das Dimethylbenzophenon krystallisirt aus Alcohol in farblosen, manchmal ein wenig gelblich gefärbten schönen Krystallen, die dem rhombischen Systeme angehören.

Herrn Dr. C. Hintze verdanke ich folgende nähere Angaben über deren Krystallform:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss:

Brachydiagonale (a) zu Makrodiagonale (b) zu Verticale (c)

$$a : b : c = 0{,}97076 : 1 : 0{,}64405.$$

Beobachtet wurde:

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$d = \breve{P} \infty = (\infty a : b : c)$$

mit den Winkeln

$$p : p \text{ (über a)} = 91^{0}42'$$
$$p : p \text{ (über b)} = 88^{0}18'$$
$$d : d = 114^{0}26'$$
$$p : d = 112^{0}9'$$

Glänzende, aber meist gekrümmte Flächen".

Das Dimethylbenzophenon löst sich leicht in absolutem Alcohol und krystallisirt aus warm gesättigten Lösungen in langen feinen Nadeln, ebenso manchmal aus alcoholischen Lösungen, welche langsam abdunsten, gewöhnlich jedoch in dicken prismatischen Krystallen.

Bisweilen scheidet sich das Keton aus der Lösung in Form eines Oeles ab, welches längere Zeit flüssig bleibt, schliesslich jedoch namentlich beim Hinzubringen eines Krystalles krystallinisch erstarrt.

Ueberhaupt zeigt dieses Keton in einem hohen Grade die auch bei anderen Ketonen beobachtete Erscheinung, übersättigte Lösungen zu bilden, welche durch einen hineingeworfenen Krystallflitter sofort zum Krystallisiren gebracht werden und aus welchen sich alsdann schöne büschelförmig gruppirte, häufig bis zu Zoll lange glänzende feine Nadeln ausscheiden.

Das Dimethylbenzophenon ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methylalcohol, Chloroform, Aceton, absolutem Alcohol, Aether, Benzol und conc. Schwefelsäure.

Es schmilzt bei 95° (uncorr.); nach dem Schmelzen bleibt es beim Abkühlen längere Zeit flüssig, erstarrt schliesslich zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1894 grm. lieferten 0,5956 CO_2 und 0,115 H_2O

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	180	85,71	85,76
H_{14}	14	6,67	6,74
O	16	7,62	—

In alcoholischer Lösung mit nascirendem H (Natrium amalgam) behandelt, geht das Dimethylbenzophenon in die entsprechende Hydroverbindung über in das:

Dimethylbenzhydrol C_{15} H_{16} O.

Dasselbe ist in absolutem Alcohol ausserordentlich leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim starken Eindampfen als ein Haufwerk schöner weisser feinen Nadeln ab, für welche eine Elementaranalyse folgende Zahlen ergab:

0,2164 grm. lieferten 0,6722 CO_2 und 0,1481 H_2O

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	180	84,90	84,70
H_{16}	16	7,55	7,60
O	16	7,55	—

Das Dimethylbenzhydrol, dem die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6 H_4 \\ CH_3 . C_6 H_4 \end{matrix} > CH . OH$$

zukommen muss, ist unlöslich in Wasser, ebenso in wässriger Kalilauge, löslich in alcoholischer Kalilauge und sehr leicht löslich in absolutem Alcohol, Methylalcohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol.

Es schmilzt bei 69° (uncorr.)

Toluylbenzoesäure C_{15} H_{12} O_3.

Zur Darstellung dieser Säure wird Di-methylphenylmethan in Mengen von 10 grm. mit einem Gemisch von 50 grm. saurem chromsaurem Kali und 75 grm. concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt worden, mehrere Tage, bis der anfangs obenauf schwimmende Kohlenwasserstoff verschwunden ist und sich die Masse stark grün gefärbt hat, am Rückflusskühler bis zum Kochen erhitzt.

Die Reaction geht hierbei nur sehr langsam vor sich und macht sich erst nach circa anderthalbtägigem Kochen ein Eintreten derselben bemerkbar.

Das hierbei entstehende, mehr oder weniger feste, schmutzig grün gefärbte Gemisch wird zunächst mit Wasser verdünnt, der Rückstand auf einem Filter gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abfliesst.

Zur Gewinnung der Säure wird nun das so erhaltene grünliche, in Folge geringer Beimengungen von unverändertem Di-methylphenyl-methan sich klebrig anfühlende Oxydationsproduct das aus Chromoxyd Dimethylbenzopbenon, Toluylbenzoesäure und der Benzophenondicarbonsäure besteht, mit verdünnter Kali- oder Natronlauge auf dem Wasserbade digerirt, bis Alles zu fein vertheiltem Chromoxyd vergangen ist, von dem Rückstand der aus Chromoxyd und Dimethylbenzophenon besteht, abfiltrirt, gut ausgewaschen und die alcalische Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt.

Hierdurch werden die beiden Säuren als dicker gelatinöser Niederschlag gefällt, der nach dem Auswaschen mit Wasser nahezu weiss erscheint.

Durch fractionirte Krystallisation der Kalisalze oder durch Auskochen des Säuregemisches mit absolutem Alcohol oder Methylalcohol — in welchen Lösungsmitteln die Toluylbenzoesäure der übrigens nur in äusserst geringer Menge sich bildenden zweibasischen Säure gegenüber — leicht löslich ist, gelingt es die erstere Säure frei von Letzterer zu erhalten.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Toluylbenzoesäure aus Methylalcohol um oder stellt ihr Kalisalz dar und zerlegt dies durch verdünnte Mineralsäuren.

Die Toluylbenzoesäure scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Säuren als ein äusserst gelatinöser Niederschlag ab, der nach dem Trocknen zerrieben ein schönes weisses Pulver liefert; aus reinem Methylalcohol, der völlig frei von fremdartigen Bestandtheilen, namentlich von Basen ist, oder aus Aceton krystallisirt sie in schönen, feinen, glänzenden Nadeln.

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heissem nur wenig löslich, beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sie sich in weissen Flocken ab. Leicht löslich ist sie in Methylalcohol, Aethylalcohol, Aceton, Eisessig, Kali-Natronlauge und Ammoniak, schwerer in Benzol und Chloroform.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Toluylbenzoesäure schon in der Kälte, leichter bei schwachem Erwärmen mit schöner goldgelber Farbe auf, durch Zusatz von Wasser wird sie in Form eines weissen flockigen Niederschlages wieder abgeschieden.

Sie schmilzt bei 222° (uncorr.), in stärkerer Hitze liefert sie unter theilweiser Verkohlung nach vorherigem Schmelzen ein weisses wollförmiges Sublimat.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,244 grm. der aus Methylalcohol umkrystallisirten Säure lieferten 0,6711 CO_2 und 0,1107 H_2O.

II. 0,1647 grm. derselben Säure durch Fällen aus dem Kalisalze erhalten, lieferten 0,4536 CO_2 und 0,0767 H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:	
			I.	II.
C_{15}	180	75,00	75,00	75,10
H_{12}	12	5,00	5,04	5,17
O_3	48	20,00	—	—

Die Alkali- und Ammonsalze krystallisiren sehr schön, genauer untersucht wurde nur das Kalisalz.

Das Barytsalz wird durch Zusatz von Barythydrat zu der Ammonsalzlösung als ein weisser flockiger Niederschlag erhalten, derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem ein wenig löslich.

Das Silbersalz, das durch Silbernitrat aus der Ammonsalzlösung als ein weisser Niederschlag gefällt wird, färbt sich am Lichte oder beim längeren Kochen mit Wasser röthlich.

Toluylbenzoesaures Kali $C_{15}\ H_{11}\ KO_3$

erhält man am Besten durch Auflösen der Säure in verdünnter Kalilauge. Aus der heissen concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in büschelförmig gruppirten, langen, weissen Nadeln ab.

In kaltem Wasser schwer, ist es in heissem Wasser leichter, in überschüssigem Alkali ausserordentlich leicht löslich, in Folge dessen ist es auch nöthig, einen allzugrossen Alkaliüberschuss bei der Darstellung des Salzes zu vermeiden.

Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz erwies sich als wasserfrei.

0,3293 grm. Salz gaben 0,1039 grm. schwefelsaures Kali.

Berechnet für $C_{15}\ H_{11}\ K\ .\ O_3$.	Gefunden
K 14,06	14,15

Die Konstitution der Toluylbenzoesäure wird durch die Formel

$$CH_3 — C_6\ H_4 — CO — C_6\ H_4 — COOH$$

ausgedrückt; ihre Entstehung aus dem durch Oxydation des Di-methylphenyl-methan sich zunächst bildenden Dimethylbenzophenon lässt keine andere Auffassungsweise zu. Ganz ebenso wie das Dimethylbenzophenon beim Behandeln mit nascirendem H in die Hydroverbindung übergeht, wird auch hier die CO-Gruppe in CH . OH übergeführt werden können. Bis jetzt ist es jedoch dem Verfasser dies noch nicht gelungen, die entsprechende Hydroverbindung rein zu erhalten.

Bringt man das in Wasser gelöste Kalisalz der Toluylbenzoesäure mit Natriumamalgam zusammen, so findet eine, wenn auch äusserst langsame, Einwirkung statt; dass eine solche überhaupt vor sich geht, konnte durch die Abnahme des Schmelzpunktes constatirt werden.

Benzophenondicarbonsäure $C_{15}\ H_{10}\ O_5$.

Diese Säure, die durch weitere Oxydation aus der Toluylbenzoesäure entsteht und der demgemäss die Formel

$$COOH — C_6\ H_4 — CO — C_6\ H_4 — COOH$$

zukommen muss, scheint sich bei der Oxydation des Di-methylphenyl-methan nur in äusserst geringer Menge zu bilden.

Bis jetzt konnte sie noch nicht ganz rein und völlig frei von Toluylbenzoesäure erhalten werden.

Versuche durch nochmaliges Erhitzen des aus dem Di-methylphenyl-methan erhaltenen Säuregemisches mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die darin enthaltene einbasische Toluylbenzoesäure in die zweibasische Benzophenondicarbonsäure überzuführen, führten zu keinem besseren Resultat.

Die noch am Besten auf eine Formel $C_{15}\ H_{10}\ O_5$ stimmende Zahlen, die bei der Verbrennung erhalten wurden und durch welche die Existenz dieser Säure immerhin nachgewiesen ist, sind Folgende:

0,18 grm. lieferten 0,4462 CO_2 und 0,0624 H_2O

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	180	66,67	67,61
H_{10}	10	3,70	3,85
O_5	80	29,63	—

Methylanthracen $C_{15}\ H_{12}$.

Leitet man Di-methylphenyl-methan durch eine glühende, mit Bimssteinstückchen gefüllte Verbrennungsröhre, so geht es in Methylanthracen über.

Die Reaction verläuft hierbei sehr glatt und zwar einfach unter Wasserstoffabspaltung. Wendet man keine zu starke, sondern vielmehr eine sehr schwache Hitze an, so macht sich in der Röhre keinerlei Kohlenstoffabscheidung bemerkbar, es entweicht Wasserstoff und in

der Vorlage befindet sich ausser einer grossen Quantität unveränderten Di-methylphenyl-methan nur der eine Kohlenwasserstoff C_{15} H_{12}.

Zur Darstellung grösserer Mengen des letzteren Körpers empfiehlt es sich jedoch, die Hitze etwas stärker zu nehmen; es findet allerdings alsdann eine starke Verkohlung in der Röhre statt, die Ausbeute wird jedoch beträchtlich gebessert; in der Vorlage befinden sich bedeutend geringere Mengen Di-methylphenyl-methan und treten trotz der höheren Temperatur keine weiteren Zersetzungsproducte als Methylanthracen auf.

Den Apparat richtet man am Besten, wie s. Z. von van Dorp [1]) angegeben, ein, dass man das hintere Ende des Rohres aufwärts biegt und mit einem Tropftrichter verbindet, während das vordere Ende abwärts gebogen wird und in eine Vorlage mündet. Die Operation muss im gewöhnlichen Verbrennungsofen vorgenommen werden, da die Hitze eines Kohlenofens viel zu stark ist und vollkommene Verkohlung herbeiführt. Die Ausbeute beträgt zwischen 5 und 10 pCt.

Das in der Vorlage angesammelte, gelb gefärbte, schmierige Product wird nun zunächst auf ein Filter gebracht und zur Entfernung des beigemengten Dimethylphenylmethan mit ein wenig einer Mischung von Alcohol und Aether ausgewaschen, wobei allerdings auch ein kleiner Theil des festen Kohlenwasserstoffes in Lösung geht, der aber leicht wieder gewonnen werden kann.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig und Sublimiren, oder noch besser, durch darstellen der in schön rothen Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung und Zerlegen derselben durch Ammoniak, gelingt es, das Methylanthracen rein zu erhalten.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmac. 169, 217.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2963 grm. des aus Eisessig umkrystallirten Kohlenwasserstoffes lieferten 1,0197 grm. CO_2 und 0,1669 grm. H_2O.

II. 0,1942 grm. der aus der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak abgeschiedenen Substanz lieferten 0,6657 CO_2 und 0,1106 H_2O.

III. 0,1754 grm. des auf dieselbe Weise erhaltenen Körpers lieferten 0,6013 CO_2 und 0,099 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{15}	180	93,75	93,85	93,51	93,50
H_{12}	12	6,25	6,25	6,32	6,27

Die Reaction findet also einfach nach der Gleichung

$$C_{15}H_{16} = C_{15}H_{12} + H_4$$ statt.

Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz konstant erhalten werden, er variirte etwas, je nach der angewandten Reinigungsmethode, er scheint zwischen 198 und 201° zu liegen.

Das Methylanthracen ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alcohol, Eisessig, scheidet sich aus deren heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in schönen weissen glänzenden Blättchen, die stets ein wenig gelblich gefärbt erscheinen, ab.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es sehr leicht, in Methylalcohol, Aceton, Petroleum sehr schwer löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Wasser als ein weisser flockiger Niederschlag gefällt, der im trockenen Zustande sich bei längerem Liegen an der Luft nach und nach gelb färbt.

Concentrirte oder rauchende Salpetersäure löst das Methylanthracen in der Kälte nur langsam, leichter schon bei mässigem Erwärmen auf, ganz ebenso verhält sich concentrirte oder rauchende Schwefelsäure.

Lässt man in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff

einwirken, so findet eine ausserordentlich heftige Bromwasserstoffentwicklung statt, während gleichzeitig schön gelb gefärbte, krystallinische, bis jetzt noch nicht näher untersuchte Bromverbindungen gebildet werden.

Das Methylanthracen sublimirt in schönen grossen Blättern, die, wenn sie vollkommen weiss sind, eine schöne blaue Fluorescenz zeigen, sie sind jedoch meist etwas gelblich gefärbt.

Mit Pikrinsäure bildet es eine der Anthracenpikrinsäure täuschend ähnliche Verbindung, die man erhält, wenn man seine Lösung in Benzol mit einer solchen der Pikrinsäure versetzt und das Benzol langsam verdunsten lässt. Sie bildet schöne dunkelrothe lange Nadeln, die schon durch Wasser oder Alcohol, leichter durch wässrige Alkalien oder Ammoniak zerlegt werden.

Wird Methylanthracen in Eisessig gelöst und mit Chromsäure behandelt, so erhält man ein schön gelb gefärbtes Oxydationsproduct, die

Anthrachinonmonocarbonsäure $C_{15}\ H_8\ O_4$

zu deren Gewinnung man am Besten in folgender Weise verfährt:

1 grm. Methylanthracen wird in kochendem Eisessig gelöst und nach und nach in kleinen Mengen eine Lösung von 10 grm. Chromsäure in wenig Wasser und Eisessig eingetragen, so aber, dass die Flüssigkeit nicht aufhört, schwach zu kochen. Die Beendigung der Reaction macht sich durch die Ausscheidung eines festen Körpers bemerkbar, alsdann hört man auf zu erhitzen, lässt erkalten und filtrirt die schön grün gefärbte Lösung vom Ausgeschiedenen ab. Im Filtrat befindet sich noch eine geringe Menge der durch die Oxydation entstandenen Verbindung, die durch Abdestilliren des Eisessig leicht gewonnen werden kann. Die Ausbeute bei dieser Reaction ist quantitativ und verläuft dieselbe sehr glatt,

es entstehen keinerlei Neben- oder Zwischenproducte, das erhaltene Product ist sozusagen rein, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, in dem es ziemlich schwer löslich ist, gelingt es leicht, dasselbe völlig rein zu erhalten.

Die Verbrennung ergab folgende gut auf eine Formel

$C_{15} H_8 O_4$

stimmende Zahlen:

I. 0,2037 grm. ergaben 0,532 CO_2 und 0,0596 $H_2 O$
II. 0,1804 grm. ergaben 0,471 CO_2 und 0,0531 $H_2 O$

		Berechnet:	Gefunden:	
			I.	II.
C_{15}	180	71,43	71,23	71,21
H_8	8	3,17	3,25	3,27
O_4	64	25,40	—	—

Als Beweis für die Reinheit der Substanz kann noch der Umstand geltend gemacht werden, dass beim Sublimiren der aus Eisessig unkrystallisirten Verbindung keinerlei Rückstand verblieb oder Verkohlung eintrat und der Schmelzpunkt der bei 282° (uncorr) gefunden worden war, sich nicht veränderte.

Anthrachinonmonocarbonsäure ist in Eisessig, Methylalcohol, absolut. Alcohol sehr schwer, in Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzol, Toluol, ebenso in Chloroform und Aether so zu sagen unlöslich, hingegen leicht löslich in Aceton.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen mit schön gelber Farbe gelöst, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines weissen flockigen Niederschlages entfärbt.

$C_{15} H_8 O_4$ sublimirt in schönen gelben Nadeln, die denen des Anthrachinon vollkommen ähnlich sehen.

Mit Zinkstaub und Natronlauge gekocht liefert die Anthrachinonmonocarbonsäure die für das Anthrachinon charakteristische rothe Färbung.

Mit Natronkalk auf circa 300° erhitzt, geht sie in Anthrachinon über (Otto Fischer).

Nach diesem ganzen Verhalten sowohl des Methylanthracen als der Anthrachinonmonocarbonsäure kann wohl kein Zweifel mehr obwalten, dass hier ein Anthracenderivat vorliegt.

Soweit mit meiner Untersuchung gekommen, fand Herr Otto Fischer im hiesigen Laboratorium bei seiner Arbeit über Di-methylphenyl-aethan, dass dasselbe, durch glühende Röhre geleitet, ebenfalls in Methylanthracen übergeht.

Die Indentität des von ihm erhaltenen Productes mit dem Meinigen wurde, abgesehen von den völlig gleichen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe selbst, durch die Bildung der von mir dargestellten Anthrachinonmonocarbonsäure nachgewiesen.

Da es mir in Folge veränderter Lebensstellung meine Zeit nicht erlaubt, diese Arbeit fortzusetzen und ausserdem die Darstellung des Di-methylphenyl-aethan bedeutend einfacher als die des Di-methylphenyl-methan verläuft und es in Folge dessen zur Darstellung grösserer Mengen Methylanthracen zweckmässiger ist, sich des Di-methylphenyl-aethan zu bedienen, so hat Herr Otto Fischer die weitere Untersuchung dieser höchst interessanten Verbindung, namentlich hinsichtlich der Stellungs-Frage, übernommen.

Dichlordi-methylphenyl-methan $C_{15}\ H_{14}\ Cl_2$.

Wie schon beim Di-methylphenyl-methan erwähnt, war der Versuch daraus durch Einwirkung von Chlor in der Siedehitze ein Substitutionsproduct, in dem H der Methylgruppen durch Cl vertreten ist, zu erhalten, ohne Erfolg; das Chlor wirkt bei dieser hohen Temperatur zu heftig unter Verkohlung und Verharzung auf den Kohlenwasserstoff ein.

Es liess sich nun vermuthen, dass es vielleicht auf einem anderen Wege und zwar durch Einwirkenlassen von Methylal auf Benzyl-chlorid gelingen würde, ein zweifach substituirtes Di-methylphenyl-methan, in dem in beiden CH_3-Gruppen je ein H durch Cl vertreten ist, zu erhalten.

Der Versuch blieb hinter den Erwartungen nicht zurück, es resultirte ein Körper, der, als aus der Vereinigung von zwei Mol. Benzylchlorid und ein Mol. Formaldehyd unter Abspaltung eines Molecul Wasser entstanden, gedacht werden muss.

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \diagup \\ C_6\,H_5 \\ \\ C_6\,H_5 \\ \diagup \\ CH_2\,Cl \end{array} + CH_2\,O = H_2\,O + \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \diagup \\ C_6\,H_4 \\ \rangle CH_2 \\ C_6\,H_4 \\ \diagup \\ CH_2\,Cl \end{array}$$

Die Darstellung dieses Körpers wird in folgender Weise vorgenommen:

10 grm. Benzylchlorid vom Siedepunkte 175—177° und 3 grm. Methylal werden zusammen in ein Kölbchen gegeben, alsdann im Verlaufe einer Stunde — unter Abkühlen in Eiswasser — circa 25 grm. concentrirte Schwefelsäure nach und nach in kleinen Mengen zugefügt.

Das Gemisch, das sich anfangs braunroth, dann schmutzig gelb färbt, wird gegen Ende der Reaction ganz dick und zähflüssig; ausserdem macht sich alsdann Salzsäureentwicklung bemerkbar. Sobald dieselbe beginnt, wird der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine weisse zähe Masse abscheidet, die zur Entfernung der Schwefelsäure zunächst mehrere Male mit Wasser durchgeschüttelt wird. Das Wasser wird von dem sich beim Stehen bildenden Bodensatze abgegossen und dieser mit ein wenig kaltem Holzgeist ausgewaschen.

Der Rückstand wird alsdann auf dem Wasserbade mit reinem Methylalcohol ausgekocht — wobei ein grosser Theil in ein unlösliches Harz übergeführt wird — die etwas röthlich gefärbte klare Lösung abgegossen und stark eingedampft.

Nach mehrtägigem Stehenlassen scheidet sich aus der alcoholischen Lösung ausser einer braunen ölartigen Flüssigkeit ein weisser krystallinischer Körper ab, der von Ersterer durch Filtriren getrennt werden kann.

Das Oel ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden, es ist nicht destillirbar; will man es der Destillation unterwerfen, so entweichen Ströme von Salzsäure unter vollständiger Verharzung des Oeles.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalcohol gelingt es, den festen Körper rein zu erhalten.

Eine Verbrennung und eine Chlorbestimmung ergab für denselben folgende Zahlen:

0,1715 grm. lieferten 0,4254 CO_2 und 0,0836 H_2O
0,3407 grm. ergaben 0,3707 Ag Cl = 0,0917 Cl.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	180	67,93	67,64
H_{14}	14	5,28	5,41
Cl_2	71	26,79	26,92

Die Zusammensetzung entspricht demnach der Formel $C_{15}\ H_{14}\ Cl_2$.

Das Dichlordi-methylphenyl-methan schmilzt bei 106 bis 108° (uncorr) zu einer farblosen Flüssigkeit, bleibt auch beim Erkalten längere Zeit flüssig, ist ohne Veränderung destillirbar, nur ein ganz geringer Theil wird hierbei verkohlt.

In Chloroform ausserordentlich, in Methylalcohol und Aceton leicht löslich.

Aus den heiss gesättigten Lösungen scheidet es sich in schönen, blendend weissen Blättchen ab.

Di-phenylphenyl-methan C_{25} H_{20}.

Was die Darstellung dieses Körpers anbetrifft, so geht dieselbe nicht so gut wie die des Di-methylphenyl-methan von statten und ist die Ausbeute bei dieser Reaction eine äusserst geringe. Es hat dies hauptsächlich seinen Grund in der Schwerlöslichkeit des Diphenyl in conc. Schwefelsäure. Selbst wenn man einen grossen Ueberschuss von Eisessig, in dem das Diphenyl leicht löslich ist, anwendet, so scheidet sich dennoch auf Zusatz einer verhältnissmässig geringen Menge Schwefelsäure der grösste Theil des Diphenyl wieder ab, und nimmt in diesem ungelösten Zustande nicht weiter an der Reaction Theil.

Das Diphenyl wurde nach der von Berthelot angegebenen Methode durch Durchleiten von Benzol durch eine mit Bimsteinstückchen gefüllte glühende Röhre erhalten. Dabei erwies es sich als zweckmässig, anstatt der gebräuchlichen Porzellanröhre ein eisernes Gasleitungsrohr von circa 1 Zoll Durchmesser anzuwenden. Man erhitzt dasselbe in einem Liebig'schen Kohlenofen (die Hitze eines mit Gas geheizten Verbrennungsofen ist nicht ausreichend). Bei einigermassen gut geleiteter Operation enthält die in der Vorlage aufgefangene dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit ausser Benzol fast nur Diphenyl und eine geringe Menge höher siedender fester Kohlenwasserstoffe.

Auf diese Weise kann man sich leicht im Verlaufe von circa 4 Stunden ein Rohmaterial, welches über 100 grm. reines Diphenyl liefert, darstellen.

Diese Berthelot'sche Methode verdient einen grossen Vorzug vor der Fittig'schen (Brombenzol und Natrium) sowohl hinsichtlich ihrer Billigkeit als leichteren Darstellungsweise und besseren Ausbeute.

Zur Gewinnung des Di-phenylphenyl-methan wird am Besten in folgender Weise verfahren:

15 grm. Diphenyl (Schmzpk 70,5°) werden in 250 grm. Eisessig gelöst, hierauf 5 grm. Methylal zugegeben und das Gemisch, nachdem es zur Einleitung der Reaction mit ein wenig einer Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt worden ist, 24 Stunden sich selbst überlassen.

Alsdann wird im Verlaufe eines Tages ein Gemisch von 100 grm. Eisessig und 100 grm. Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach zugegeben, nach abermaligem 12stündigen Stehenlassen noch weitere 200 grm. Schwefelsäure.

Während des Zusatzes der Schwefelsäure ist es nöthig, sowohl für stete gute Abkühlung zu sorgen als recht fleissig zu schütteln.

Die Masse wird nach und nach in Folge der Ausscheidung des Diphenyl ganz undurchsichtig und dickflüssig. Fährt man mit dem Zusatze von Schwefelsäure fort, so färbt sich das Gemisch vorübergehend mehr oder weniger blau; wie aber die Erfahrung gelehrt hat, wird durch Anwendung grösserer als der oben angegebenen Mengen Schwefelsäure die Ausbeute an Di-phenylphenylmethan durchaus nicht gebessert, da, wie schon bemerkt, das Diphenyl im ausgeschiedenen Zustande nicht weiter an der Reaction theilzunehmen scheint.

Die ganze Masse wird nun in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt und bis zur vollständigen Entfernung der Säure mit Wasser gut ausgewaschen.

Das so erhaltene Product wird alsdann, um es von dem beigemengten Diphenyl zu befreien, zunächst der Destillation unterworfen. Nachdem alles Diphenyl übergegangen, steigt das Thermometer plötzlich bis auf über 360°, in Folge dessen es nöthig ist, dasselbe zu entfernen und den Retorteninhalt ohne Thermometer abzudestilliren. In der Retorte selbst bleibt eine geringe Menge Kohle zurück.

Der auf diese Weise gewonnene, gereinigte Kohlenwasserstoff wird nun in Benzol gelöst und diese Lösung an der Luft freiwillig verdunsten gelassen, alsdann scheiden sich kleine farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle ab, die, laut der krystallographischen Untersuchung, die ich der Güte des Herrn Dr. C. Hintze hier verdanke, dem monoklinischen Systeme angehören

Krystallsystem. monoklinisch

nur von $p = \overline{\infty} P = (a : b : \infty c)$

und $c = 0 P = (\infty a : \infty b : c)$

umschlossen und zwar ist

$p : p$ (über a) $= 95^0 56'$

$p : p$ (über b) $= 84^0 4'$

$c : p \quad = 112^0 27'$

Daraus folgt das Axenverhältniss

$a : b = 1{,}0510 : 1$

$y = 120^0 56' 3$

Die optische Axenebene ist die Symetrie-Ebene, Doppelbrechung stark und negativ. Durch die Basis ist eine Axe sichtbar.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt dieser Kohlenwasserstoff hinsichtlich seines Krystallisationsvermögens insofern, als man ihn, nachdem er, wie angegeben, zur Reinigung vorher destillirt worden ist, aus keinem anderen Lösungsmittel als aus Benzol und selbst daraus nur sehr schwierig krystallisirt erhalten kann; die auf diese Weise einmal gewonnenen Krystalle lassen sich hingegen sehr leicht aus anderen Lösungsmitteln und zwar namentlich sehr schön aus Aceton umkrystallisiren.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1202 grm. Substanz lieferten 0,415 CO_2 und 0,0687 H_2O

		Berechnet:	Gefunden:
C_{25}	300	93,75	94,00
H_{20}	20	6,25	6,34

Das Di-phenylphenyl-methan, dessen Zusammensetzung demnach der Formel $C_{25}H_{20}$ entspricht, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer löslich in absolutem Alcohol.

In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure mit prachtvoll blauer Farbe, die einen Stich in's Grüne zeigt, auf; durch Zusatz von Wasser entfärbt sich die Lösung.

Rauchende Salpetersäure löst es ebenfalls schon in der Kälte auf.

Gibt mit Pikrinsäure keine characteristische Verbindung.

Schmelzpunkt 162° (uncorr).

Die Bildungsweise des Di-phenylphenyl-methan erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H5 \\ / \\ C_6H5 \\ \\ C_6H5 \\ / \\ C_6H5 \end{matrix} + CH_2O = H_2O + \begin{matrix} C_6H5 \\ / \\ C_6H_4 \\ > CH_2 \\ C_6H_4 \\ / \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Was seine Constitution anbelangt, so dürfte dieselbe, wenn man von der Stellung der Phenylgruppen zur CH_2-Gruppe absieht, in obenstehender Structurformel ihren Ausdruck finden, da eine andere Zusammensetzung der Entstehungsweise dieses Kohlenwasserstoffes nach gar nicht anzunehmen ist.

Die Existenz des durch Oxydation sich daraus bildenden Di-phenylphenyl-keton liefert auch noch einen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme.

Dass man es hier mit einem einheitlichen Product und nicht mit einem Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe zu thun hat, geht wohl schon aus der Krystallform hervor.

Durch Behandlung des Di-phenylphenyl-methan mit

einer Mischung von saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure erhält man das

Di-phenylphenyl-keton C_{25} H_{18} O.

Zu seiner Darstellung wendet man einen Ueberschuss des Oxydationsgemisches an und erhitzt mehrere Tage am Rückflusskühler, bis das Gemisch eine grüne Farbe angenommen hat.

Das Eintreten der Reaction macht sich erst nach mehrtägigem Kochen bemerkbar, sie verläuft ganz glatt.

Wie auch schon aus der angegebenen Formel des Di-phenylphenyl-methan ersichtlich, ist in demselben nur eine einzige oxydationsfähige und zwar die CH_2-Gruppe enthalten; in Folge dessen erscheint auch, wenn wir von einer Sprengung der Kohlenstoffkette absehen, die Bildung nur eines einzigen Productes und zwar die des Keton möglich.

Das bei der Oxydation erhaltene Product wird zunächst mit Wasser verdünnt, das Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und alsdann mit Aceton, in dem das Keton ziemlich leicht löslich ist, ausgekocht.

Aus den Lösungen scheidet es sich nicht krystallinisch, sondern in körnigen Agregaten aus; überhaupt zeigt dieses Keton, im Gegensatze zu den meisten der bis jetzt bekannten Ketone, ein äusserst geringes Krystallisationsvermögen; nur ein einziges Mal wurde beim Umkrystallisiren aus Aceton die Bildung von kleinen büschelförmig gruppirten Nädelchen beobachtet.

Die Verbrennung ergab:

0,2616 grm. lieferten 0,8642 CO_2 und 0,1276 H_2O

		Berechnet:	Gefunden:
C_{25}	300	89,82	90,08
H_{18}	18	5,39	5,42
O	16	4,79	—

Das Di-phenylphenyl-keton $C_{25}H_{18}O$, das auch Diphenylbenzophenon bezeichnet werden könnte, ist in Wasser unlöslich, in Benzol leicht, in Aceton, Eisessig schwerer, in Alcohol und Aether schwer löslich.

Es schmilzt bei 226° (uncorr).

Durch Behandeln mit Natriumamalgam geht es über in das

Diphenylbenzhydrol $C_{25}H_{20}O$.

Dasselbe ist in Alcohol und Benzol ausserordentlich leicht löslich. Aus seinen Lösungen krystallisirt es in schönen, weissen, langen Nädelchen, die bei 151° (uncorr) schmelzen.

Structur-Formel des Diphenylbenzophenon und der entsprechenden Hydroverbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \diagup \\ C_6H_4 \\ >CO \\ C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \diagup \\ C_6H_4 \\ >C\begin{array}{l}H \\ OH\end{array} \\ C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{array}$$